

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040289

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C09D201/00  
B05D 7/14  
B05D 7/24  
C09D 5/08

(21)Application number : 11-216065

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 30.07.1999

(72)Inventor : OKANO YOSHIHIRO  
KAJIYAMA HIROSHI**(54) COATING MATERIAL COMPOSITION FOR WEATHER-RESISTANT STEEL MATERIAL AND FORMATION OF STABLE RUST USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating material composition capable of forming a stable rust on the surface of a weather-resistant steel material and to provide a method for forming the stable rust by using the coating material composition.

**SOLUTION:** This coating material composition for a weather-resistant steel material comprises 1-60 wt.% based on the whole coating material composition of copper oxide. The coating material composition for the weather-resistant steel material preferably contains 0.01-10 wt.% based on the whole coating material composition of the total of one or more nickel oxide and manganese oxide as an additive for promoting the formation of stable rust. The coating material composition is applied to a new surface of the weather-resistant steel material, a surface having formed an unstable rust or a surface from which the unstable is removed to form coating film. The thickness of the film in the operation is preferably  $\geq 5 \mu\text{m}$  and  $\leq 100 \mu\text{m}$  as the thickness of dried film.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-40289  
(P2001-40289A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	Z 4 J 0 3 8
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 B
C 0 9 D 5/08		C 0 9 D 5/08	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-216065

(22) 出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 岡野 嘉宏

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 梶山 浩志

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100097272

弁理士 高野 茂

Fターム(参考) 4D075 CA32 CA33 DB02 DC05 EC02

4J038 EA011 HA216 KA08 NA04

PC02

(54) 【発明の名称】 耐候性鋼材用塗料組成物およびこれを用いた安定錆の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 耐候性鋼材表面に安定錆を形成し得る塗料組成物、およびこの塗料組成物を用いた安定錆の形成方法を提供する。

【解決手段】 本発明の耐候性鋼材用塗料組成物は、酸化銅を塗料組成物全体に対して1~60重量%含有する。さらに、本発明の耐候性鋼材用塗料組成物には、安定錆の形成促進用の添加剤として、酸化ニッケルもしくは酸化マンガンのうち1種以上を塗料組成物全体に対して合計で0.01~10重量%含有することが好ましい。なお、本発明の塗料組成物は、耐候性鋼材の新しい表面、または不安定錆が形成された表面、または不安定錆が除去された表面に塗布して塗膜を形成する。この際の膜厚は、乾燥膜厚で5μm以上100μm以下とすることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化銅を塗料組成物全体に対して 1～60 重量%含有することを特徴とする耐候性鋼材用塗料組成物。

【請求項 2】 酸化ニッケルもしくは酸化マンガンのうち 1 種以上を塗料組成物全体に対して合計で 0.01～10 重量%含有することを特徴とする請求項 1 に記載の耐候性鋼材用塗料組成物。

【請求項 3】 耐候性鋼材に、請求項 1 または請求項 2 に記載の塗料組成物を塗布して乾燥膜厚 5～100 μm の塗膜を形成することにより、前記耐候性鋼材の表面に安定錆を形成することを特徴とする安定錆の形成方法。

【請求項 4】 耐候性鋼材の不安定錆面または不安定錆を除去した面に塗料組成物を塗布することを特徴とする請求項 3 に記載の安定錆の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、橋梁や鉄塔、建築、海洋構造物等に使用される耐候性鋼材の防食表面処理塗装に使用する塗料組成物に係り、特に安定錆を形成し得る塗料組成物、および耐候性鋼材表面に安定錆を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 橋梁や鉄塔、建築、海洋構造物等に使用される鋼材は、そのままでは腐食により赤錆や黄褐色の浮き錆、流れ錆を生じ、景観を損なうばかりではなく、腐食による肉厚減少に起因して構造物としての強度低下を来すので、何らかの防食対策が必要とされる。これら構造物の防食対策としては従来、塗装工法が一般的であり、長期耐久性を高めた重防食塗装も知られているものの、塗装コストが高い上、耐用年数に限りがある。しかも、定期的な塗り替えが必要であることからメンテナンスコストも高いという問題がある。

【0003】 一方、鋼材に P、Cu、Cr および Ni 等の元素を少量添加することにより、大気中において数年で腐食に対して保護性のある緻密な錆（安定錆）が形成され、その後の腐食速度が極めて小さくなる鋼材として耐候性鋼が知られている。耐候性鋼は、安定錆形成後は無塗装で永続的に防食効果が持続する、いわゆるメンテナンスフリー鋼であるので、近年、橋梁や鉄塔等の構造物に対する採用が増加している。

【0004】 しかしながら、安定錆の形成しにくい部位、例えば、橋梁の桁端部やフランジ下面、また、海岸部の海塩粒子飛来環境や融雪塩散布地域では、不安定な錆を生じるので外見的に好ましくない。さらに、赤錆や黄錆等の浮き錆や流れ錆を生じて周囲環境の汚染原因になる場合もあり、利用可能な地域が限定されるという問題がある。

【0005】 これらの問題について、新設の構造物に対しては、例えば特公昭 56-33991 号公報には、安

定錆成分を含有する樹脂層を下層に形成し、この上層に耐候性、耐腐食性等に優れた樹脂層を設けた 2 層被覆による表面処理方法が開示されている。また、特開平 6-226198 号公報には、硫酸クロムおよび硫酸銅のうち少なくとも一方を合計量で 1～65 質量%含む有機樹脂塗料により、構造物を被覆することが開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、耐候性鋼を用いた既設の構造物に対して不安定錆が形成された部位に関しては、有効な手段がなく、既存の錆面塗料では、不安定錆が形成された部位に塗装した後に安定な錆は形成されないという問題がある。

【0007】 そこで本発明は、不安定錆が形成された耐候性鋼材表面、あるいはこの不安定錆が除去された耐候性鋼材表面に塗装した際に、安定錆を形成し得る塗料組成物を提供することを目的とする。また本発明は、不安定錆が形成された耐候性鋼材表面、あるいはこの不安定錆が除去された耐候性鋼材表面に安定錆を形成する方法を提供することを他の目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の課題を解決するために、不安定錆が生成した耐候性鋼材表面や不安定錆が除去された耐候性鋼材表面に対しても安定錆を適切に形成することが可能な塗料組成物を見い出すべく検討を行い、その結果、酸化銅を適量含有する塗料組成物を上記のような耐候性鋼材表面に塗装することにより、その塗膜下で安定錆を適切に形成できること、さらに、その塗料組成物中に酸化ニッケルもしくは酸化マンガンのうち 1 種以上を適量添加することにより、安定錆の形成がより効果的に促進されることを見出した。

【0009】 本発明はこのような知見に基づきなされたもので、以下のような特徴を有する耐候性鋼材用塗料組成物及びこれを用いた安定錆の形成方法である。

〔1〕 酸化銅を塗料組成物全体に対して 1～60 重量%含有することを特徴とする耐候性鋼材用塗料組成物。

〔2〕 上記〔1〕の塗料組成物において、酸化ニッケルもしくは酸化マンガンのうち 1 種以上を塗料組成物全体に対して合計で 0.01～10 重量%含有することを特徴とする耐候性鋼材用塗料組成物。

〔3〕 耐候性鋼材に、上記〔1〕または〔2〕の塗料組成物を塗布して乾燥膜厚 5～100 μm の塗膜を形成することにより、前記耐候性鋼材の表面に安定錆を形成することを特徴とする安定錆の形成方法。

〔4〕 上記〔3〕の方法において、耐候性鋼材の不安定錆面または不安定錆を除去した面に塗料組成物を塗布することを特徴とする安定錆の形成方法。

【0010】 なお、本発明において、不安定錆とは大気腐食に対して保護作用を有さず、赤錆や黄錆等の浮き錆が生じるような錆を意味し、また、安定錆とは大気腐食

に対して保護作用を有する緻密な錆を意味する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細をその限定理由とともに説明する。

【0012】本発明の耐候性鋼材用塗料組成物は、その一部に酸化銅を含有する。本発明の耐候性鋼材用塗料組成物においては、塗料組成物全体に対して酸化銅の含有量を1重量%以上60重量%以下に限定した。塗料組成物全体に対する酸化銅の含有量が1重量%未満の場合には、耐候性鋼面に塗装された際に安定錆の形成が促進されず、一方、60重量%を越えると、錆形成が促進され過ぎて、安定錆とならないおそれがあり、また塗膜自体が脆くなり、塗膜が安定して形成されない。

【0013】なお、酸化銅の含有量は、2重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。

【0014】さらに、本発明の耐候性鋼材用塗料組成物には、安定錆の形成促進用の添加剤として、酸化ニッケルもしくは酸化マンガンのうち1種以上を塗料組成物全体に対して合計で0.01~10重量%含有することが好ましい。

【0015】塗料組成物全体に対する酸化ニッケルもしくは酸化マンガンの含有量が0.01重量%未満の場合には、耐候性鋼面に塗装された際に安定錆の形成が促進されず、一方、10重量%を越えると、錆形成が促進され過ぎて、安定錆とならないおそれがある。

【0016】また、本発明に係る塗料組成物には、酸化銅、酸化ニッケル、酸化マンガンに加えて、さらに有機樹脂成分、添加剤および酸化防止剤が配合されても良い。

【0017】有機樹脂成分は、塗膜形成のバインダー、不安定錆への浸透、固定および環境遮断の機能を有するものであり、その種類は特に限定されないが、アクリルポリオール+イソシアネート、ポリビニルブチラール、フッ素ポリオール+イソシアネート、エポキシポリエステルおよびエポキシ+アミンなどが好適である。こうした樹脂成分の配合量は、塗料組成物全体に対して10重量%以上20重量%以下であることが好ましい。10重量%未満の場合には塗膜形成が不十分となり、一方、20重量%を越えて配合しても、さらなる効果が得られない。

【0018】添加剤としては、防錆顔料や体質顔料を添加することができる。防錆顔料は特に限定されないが、水酸化鉄、硫酸銅、硫酸ニッケル、クロム酸鉛、クロム酸亜鉛、酸化鉄、ベンガラなどが好適であり、体質顔料は特に限定されないが、タルク、シリカなどが好適である。

【0019】また、酸化防止剤は錆進行を制御する目的で添加される。酸化防止剤としては特に限定されないが、タンニン化合物、リン酸亜鉛などが好適である。

【0020】上述したような添加剤の合計配合量は、塗

料組成物全体に対して3重量%以上15重量%以下であることが好ましい。

【0021】本発明の塗料組成物は、上述したような成分を溶剤に溶解することによって調整することができる。溶剤としては、塗装性や相溶性の点から芳香族炭化水素、アルコール類、エステル類、ケトン類が好ましく、その配合量は、組成物中20重量%以上80重量%程度である。

【0022】本発明の塗料組成物は、耐候性鋼材の新しい表面、または不安定錆が形成された表面、または不安定錆が除去された表面にハケ塗りなどによって塗布して塗膜を形成する。この際の膜厚は、乾燥膜厚で5 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下とすることが好ましい。

【0023】塗料組成物の乾燥膜厚が、5 $\mu$ m未満の場合には塩素イオンの透過防止効果や流錆防止効果が劣り、一方100 $\mu$ mを超えると下地鋼材に対する保護効果が過剰となって水と酸素との透過が抑制され安定錆形成に時間がかかる。なお、膜厚は10 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下であることがより好ましい。

【0024】本発明における安定錆の形成メカニズムは次のように説明される。不安定錆が形成された鋼材表面に本発明の塗料組成物を塗布して塗膜を形成すると、まず、塗膜中の樹脂成分が不安定錆部の中に浸透して、緻密でない不安定錆を固定化する。樹脂成分は鋼面に対して環境からの影響を選択的に遮断する作用を有し、緻密な錆の形成に有害となる塩素イオンの透過を防止する。さらに樹脂成分は、安定錆の形成に必要な水や酸素を適量鋼面に透過させる。

【0025】本発明の塗料組成物は、酸化銅を塗料組成物全体に対して1~60重量%あるいは、さらに酸化ニッケルもしくは酸化マンガンのうち少なくとも1つを塗料組成物全体に対して0.01~10重量%含有するものである。ここで、酸化銅は酸化剤として鋼材の腐食を適度に促進させる。酸化ニッケルと酸化マンガンは、鋼材の腐食促進の補助的な効果および錆を緻密でより安定化する効果がある。

【0026】また、新設鋼構造物等に使用される耐候性鋼材の新しい表面に本発明の塗料組成物を塗布して塗膜を形成すると、前述したように塗膜中の樹脂成分は鋼面に対して環境からの影響を選択的に遮断する作用を有し、緻密な錆の形成に有害となる塩素イオンの透過を防止する。さらに樹脂成分は、安定錆の形成に必要な水や酸素を適量鋼面に透過させ、安定錆の形成を促す。また、本発明の塗料組成物は、酸化銅あるいは、さらに酸化ニッケルもしくは酸化マンガンのうち少なくとも1つを含有するものである。ここで、酸化銅は酸化剤として鋼材の腐食を適度に促進させる。酸化ニッケルと酸化マンガンは、鋼材の腐食促進の補助的な効果および錆を緻密でより安定化する効果がある。これにより、耐候性鋼材の新しい表面に使用した場合においても、本発明の塗

料組成物を塗布してなる塗膜の下には緻密な安定錆が形成される。

【0027】これらの作用によって、本発明の塗料組成物を塗布してなる塗膜の下には緻密な安定錆が形成され、この塗膜は、時間の経過に従って風化、消失して塗膜の下に形成された安定錆が現れる。

【0028】

【実施例】以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に\*

	樹脂種類	樹脂配合量 (重量%)	酸化銅 (重量%)	酸化ニッケル (重量%)	酸化マンガン (重量%)	添加剤 *1) (重量%)	溶剤 (重量%)
組成物1	エポキシポリエステル	10	2	0	0	8	80
組成物2	エポキシポリエステル	15	5	0	0	8	72
組成物3	エポキシポリエステル	20	18	0	0	8	54
組成物4	エポキシポリエステル	15	60	0	0	3	22
組成物5	エポキシポリエステル	15	5	0.01	0	10	69.99
組成物6	エポキシポリエステル	15	3	0	10	5	67
組成物7	エポキシ ポリエステル	15	5	0.5	2	10.5	67
組成物8	アクリルポリオール +イソシアネート	12	4	0.5	1	10.5	72
組成物9	ポリビニルブチラール	12	1	0	2	15	70
組成物10	フッ素ポリオール +イソシアネート	12	5	1	0	12	70
組成物11	エポキシ +アミン	12	5	0.5	1	11.5	70

\*1)水酸化鉄、タルク、リン酸亜鉛

【0031】一方、供試鋼材としては、不安定錆の形成された耐候性鋼(150mm×70mm×6mm)を用意し、この錆面の浮き錆のみを除去し、不安定錆の形成された面(錆面)、錆面にワイヤーブラシ掛けを施すことにより鋼面を露出した面(研掃面)、および耐候性鋼材の新しい表面にプラスト処理を施した面(新設面)の3種類の下地処理面を形成した。

【0032】各塗料組成物を表2および表3に示すような膜厚でそれぞれの供試鋼材の下地処理面にハケ塗りで塗装して、実施例1～39の試験片を作成した。

【0033】また、比較例1～3として、酸化銅が含有されていない市販の油性錆止塗料を上述したような3種類の下地処理面に塗布した。

【0034】以上のようにして得られた実施例1～39および比較例1～3の試験片を、暴露試験場にて6ヶ月間暴露した。この暴露試験場は、海岸線から約200m離れた場所に位置し、海側から海塩粒子が飛来するため不安定錆を生じさせるのに好適な環境にある。

\*説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】表1に本発明の塗料組成物1～11の成分組成を示す。各組成物の色調は、安定錆と同一色調とした。

【0030】

【表1】

【0035】ここで、試験片の暴露方法を図1に示す。試験片2の塗装した試験面3は太陽光1にて乾燥されにくく不安定錆が生じやすい条件とするため、地面4に対し約45°の角度となるように設置した試験片2の下面側となるようにした。

【0036】試験片を6ヶ月間暴露した後、テープ剥離テストにより浮き錆量を測定した。このテープ剥離テストでは、50mm×50mmの粘着テープを使用し、試験片の同一箇所に対して3回繰り返して試験を行った際に剥離した浮き錆の合計量を測定した。

【0037】また、フェロキシルテストを行って発色点数により錆層の欠陥数をカウントし、安定錆の形成について評価した。

【0038】浮き錆評価およびフェロキシルテストの結果を、各実施例および比較例の条件とともに表2および表3にまとめて示す。

【0039】

【表2】

	塗料組成物	乾燥膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	下地処理面	浮き錆評価	フェロキシル テスト
実施例1	組成物1	20	錆面	$\Delta$	$\Delta$
実施例2	組成物1	20	研掃面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例3	組成物1	20	新設面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例4	組成物2	20	錆面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例5	組成物2	20	研掃面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例6	組成物2	20	新設面	$\odot$	$\bigcirc$
実施例7	組成物3	20	錆面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例8	組成物3	20	研掃面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例9	組成物3	20	新設面	$\odot$	$\bigcirc$
実施例10	組成物4	20	錆面	$\Delta$	$\Delta$
実施例11	組成物4	20	研掃面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例12	組成物4	20	新設面	$\odot$	$\bigcirc$
実施例13	組成物5	20	錆面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例14	組成物5	20	研掃面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例15	組成物5	20	新設面	$\odot$	$\odot$
実施例16	組成物6	20	錆面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例17	組成物6	20	研掃面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例18	組成物6	20	新設面	$\odot$	$\bigcirc$
実施例19	組成物7	20	錆面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例20	組成物7	20	研掃面	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例21	組成物7	20	新設面	$\odot$	$\odot$

浮き錆評価基準

$\odot$ : 0.005g未満  
 $\bigcirc$ : 0.005g以上0.03g未満

$\times$ : 0.03g以上

フェロキシルテスト発色点数

$\odot$ : 60個/ $\text{dm}^2$ 未満

$\bigcirc$ : 50~150個/ $\text{dm}^2$

$\Delta$ : 150~200個/ $\text{dm}^2$

$\times$ : 200個/ $\text{dm}^2$ 以上

【0040】

【表3】

実施例22	組成物8	20	錆面	○	○
実施例23	組成物8	20	研掃面	○	○
実施例24	組成物8	20	新設面	◎	◎
実施例25	組成物9	20	錆面	○	○
実施例26	組成物9	20	研掃面	○	○
実施例27	組成物9	20	新設面	○	○
実施例28	組成物10	20	錆面	○	○
実施例29	組成物10	20	研掃面	○	○
実施例30	組成物10	20	新設面	◎	◎
実施例31	組成物11	20	錆面	○	○
実施例32	組成物11	20	研掃面	○	○
実施例33	組成物11	20	新設面	◎	◎
実施例34	組成物2	5	錆面	△	△
実施例35	組成物2	5	研掃面	○	○
実施例36	組成物2	5	新設面	○	○
実施例37	組成物2	100	錆面	○	○
実施例38	組成物2	100	研掃面	○	○
実施例39	組成物2	100	新設面	◎	◎
比較例1	油性塗料	30	錆面	×	×
比較例2	油性塗料	30	研掃面	×	×
比較例3	油性塗料	30	新設面	×	×

浮き錆評価基準

◎: 0.005g未満  
 ○: 0.005g以上0.03g未満  
 ×: 0.03g以上  
 フェロキシルテスト発色点数  
 ◎: 50個/dm<sup>2</sup>未満  
 ○: 50~150個/dm<sup>2</sup>  
 △: 150~200個/dm<sup>2</sup>  
 ×: 200個/dm<sup>2</sup>以上

【0041】表2および表3に示すように、本発明の塗料組成物を塗装した試験片（実施例1～39）は、海岸付近の海塩粒子の飛来する激しい腐食環境での暴露にもかかわらず、いずれも浮き錆量は0.03g未満であり、フェロキシルテストにおいても、ほとんどの場合欠陥数は150個/dm<sup>2</sup>未満である。したがって、不安定錆が形成された耐候性鋼面、不安定錆が除去された鋼面および耐候性鋼材の新しい鋼面に安定錆が形成されていることがわかる。

【0042】これに対して、市販の錆止塗料を塗装した比較例1～3では、浮き錆量は0.03g以上と多く、フェロキシルテスト評価における欠陥数も200個/dm<sup>2</sup>以上と安定錆が形成されていないことがわかる。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、不安定錆が形成された耐候性鋼材表面、この不安定錆が除

去された耐候性鋼材表面および耐候性鋼材の新しい表面に塗装された際に、安定錆を形成し得る塗料組成物が提供される。また本発明によれば、不安定錆が形成された耐候性鋼材表面、この不安定錆が除去された耐候性鋼材表面および耐候性鋼材の新しい表面に安定錆を形成できる方法が提供される。また、本発明により、不安定錆が形成された既存の橋梁や鉄塔などの鋼構造物に対しても安定錆を形成することが可能となり、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験片の暴露方法を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 太陽光
- 2 試験片
- 3 塗装面
- 4 地面

【図1】

